

Исследование механизмов взаимодействия NO_2 и поверхности слоев нанокompозита por-Si/SnO_x

© В.В. Болотов, В.Е. Кан[¶], Р.К. Макущенко, М.Ю. Бирюков, К.Е. Ивлев, В.Е. Росликов

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
644018 Омск, Россия

(Получена 16 января 2013 г. Принята к печати 21 января 2013 г.)

Методами спектроскопии инфракрасного поглощения и электронного парамагнитного резонанса исследованы механизмы взаимодействия молекул NO_2 с поверхностью нанокompозитов por-Si/SnO_x , полученных методами магнетронного напыления и CVD (chemical vapor deposition). Наблюдаемое увеличение концентрации свободных носителей заряда в слоях нанокompозитов por-Si/SnO_x объясняется изменением зарядового состояния P_b -центров за счет образования нейтрального комплекса „поверхностный дефект–адсорбированная молекула NO_2 “ с генерацией свободного носителя заряда в объеме кристаллита. В слоях нанокompозита, полученного методом CVD, рост концентрации свободных дырок при адсорбции NO_2 значительно менее выражен в сравнении с композитом, полученным методом магнетронного напыления, что обусловлено конкурирующим каналом взаимодействия молекул NO_2 с электронейтральными P_b -центрами.

1. Введение

Широкие перспективы применения в газовой микросенсорике имеют нанокompозитные структуры, созданные на основе пористого кремния (ПК, por-Si) и оксида олова. Такие структуры объединяют преимущества обоих материалов — развитая поверхность и отработанная технология для пористого кремния, с одной стороны, и высокая чувствительность, стабильность характеристик для оксида олова — с другой [1]. Ранее была показана высокая чувствительность слоев нанокompозита por-Si/SnO_x к NO_2 [1], однако необходимы дальнейшие исследования по определению механизмов взаимодействия химических реагентов с поверхностью нанокompозита.

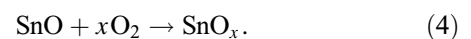
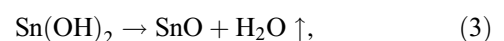
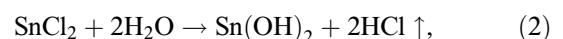
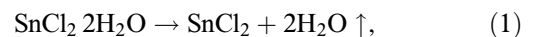
Ключевую роль в механизме чувствительности нанокompозитных слоев играют процессы, вызванные адсорбцией молекул и радикалов дефектами поверхности. Это приводит к необходимости всестороннего исследования оптических, структурных и электрофизических свойств слоев нанокompозитов в процессах адсорбции–десорбции при взаимодействии функционального материала с химическими реагентами. Адсорбция NO_2 слоем мезопористого кремния была исследована ранее [2]. Была показана ключевая роль поверхностных дефектов, в частности оборванных связей кремния (P_b -центров), в процессах, ответственных за рост концентрации свободных носителей в кристаллитах при взаимодействии с NO_2 .

Настоящее исследование посвящено изучению механизмов взаимодействия молекул NO_2 с дефектами поверхности нанокompозита por-Si/SnO_x методами спектроскопии инфракрасного (ИК) поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния, используемые для создания нанокompозита, формировались на подложках сильно легированного кремния p -типа проводимости КДБ-0.005 (111) методом анодного травления с использованием электролита на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта ($\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в соотношении 1:1) при плотности тока 70 mA/cm^2 в течение 30 мин, толщина слоя $\sim 50 \text{ мкм}$, пористость до 60%. В полученных при данных условиях слоях мезопористого кремния кристаллиты имеют размеры 10–20 нм, размеры пор составляют 10–20 нм [1]. Для получения свободных слоев ПК и композитов на их основе после достижения необходимой толщины слоя ПК на поверхности подложки кратковременно подавался ток плотностью 700 mA/cm^2 , что приводило к отделению слоя от подложки. После синтеза свободные слои промывались в этаноле и проходили вакуумную сушку при давлении 10^{-2} Торр и температуре 150°C .

Слои нанокompозита SnO_x формировались методом CVD (chemical vapor deposition) на поверхности слоя пористого кремния при температуре 200°C за счет частичного окисления SnO , образующегося при термическом распаде (при температуре 400°C) и гидролизе соединения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

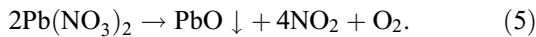


Для формирования слоев нанокompозита por-Si/SnO_x методом магнетронного напыления (МН) производилось напыление олова в вакууме при давлении 0.1 Па в плазме аргона, ток разряда составлял 100 мА, напряжение

[¶] E-mail: kan@obisp.oscsbras.ru

равнялось 500 В, длительность процесса напыления — 15 мин. Полученные структуры *por*-Si/SnO_x проходили термообработку в кислородосодержащей атмосфере для частичного окисления олова. Окончательная сушка образцов проводилась в вакууме (остаточное давление $5 \cdot 10^{-2}$ Па) при температуре 150°C в течение 1 ч [1].

Диоксид азота (NO₂), применяемый для исследования процессов, происходящих при адсорбции газов-окислителей, синтезировался при реакции



Концентрация газа в ячейках для измерений рассчитывалась аналитически.

Процессы адсорбции и десорбции химических реагентов в слоях нанокompозита исследовались методами спектроскопии ИК поглощения и ЭПР.

Исследование ИК пропускания слоев композитов *por*-Si/SnO_x осуществлялось на ИК фурье-спектрометре Bruker VERTEX 70 в спектральном диапазоне 400–7500 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы помещались в герметичную газовую кювету со стеклами из KBr, в которую осуществлялся напуск газа. ИК спектры при адсорбции газа измерялись с периодом 60 с в течение 10 мин для каждой концентрации газа.

Измерения спектров ЭПР в слоях нанокompозита *por*-Si/SnO_x выполнялись на спектрометре Bruker EMX Plus (рабочая частота 9,8 ГГц, чувствительность прибора $1 \cdot 10^9$ спин/Гц) при комнатной температуре.

При сравнении спектров ЭПР различных образцов использовался маркер. В качестве маркера для нормирования спектров использовался эталон ER 4119 HS-2100 фирмы Bruker BioSpin. Маркер располагался в резонаторе спектрометра отдельно от образцов, что исключало его взаимодействие с газом.

3. Результаты и обсуждение

В спектрах ИК поглощения слоев нанокompозита, полученного методом МН (рис. 1, кривая 2), значительных изменений по сравнению со спектрами исходных слоев пористого кремния (рис. 1, кривая 1) не наблюдалось. Наиболее заметное отличие состоит в том, что наблюдается полоса, относящаяся к поглощению на СН_x-группах, обусловленная особенностями метода получения нанокompозита.

Интенсивные полосы ИК поглощения при 2070–2170 см⁻¹ (валентные колебания Si–H_x-связей), при 910 см⁻¹ (ножничные колебания Si–H₂-связей), а также при 660 см⁻¹ (деформационные колебания Si–H_x-связей) свидетельствуют о преимущественно водородном покрытии поверхности кристаллитов кремния [2]. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения на связях Si–ОН и Si–О (2900–3600 и 1100 см⁻¹ соответственно [3]). Характерных полос поглощения на колебаниях связей Sn–О не наблюдается. Сходство спектров ИК поглощения слоев ПК и нанокompозита

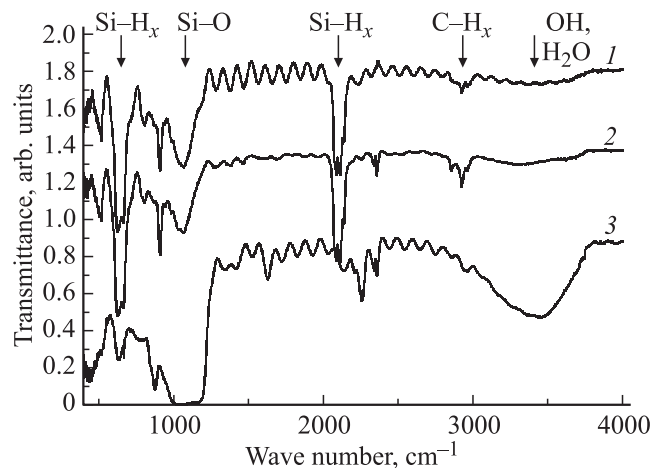


Рис. 1. Спектры ИК пропускания слоев до адсорбции NO₂: 1 — слой *por*-Si; 2 — слой нанокompозита *por*-Si/SnO_x, полученный магнетронным напылением; 3 — слой нанокompозита *por*-Si/SnO_x, полученный методом CVD.

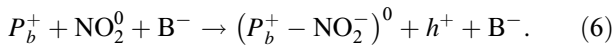
позволяет сделать вывод о том, что нанесение оксида олова методом МН не вносит существенных изменений в структуру слоя ПК, а также об относительно малом количестве оксида олова в слое ПК.

Формирование слоя нанокompозита *por*-Si/SnO_x методом CVD приводит к изменению структуры исходного слоя ПК. Так, в спектрах ИК поглощения слоев такого нанокompозита (см. рис. 1, кривая 3) отчетливо проявляются полосы поглощения на Si–O–Si- и OH-связях (при 1100 и 3350 см⁻¹ соответственно). Это свидетельствует о значительной степени окисления кристаллитов кремния в процессе синтеза нанокompозита.

В спектрах ИК поглощения при адсорбции NO₂ (концентрация 8–800 ppm) в слоях *por*-Si и нанокompозита *por*-Si/SnO_x, полученных методом МН, проявляется монотонное возрастание поглощения с увеличением длины волны, обусловленное поглощением на свободных дырках [4] (см. рис. 2, а и б соответственно). В отличие от слоев нанокompозита, полученного методом МН, при адсорбции NO₂ на поверхности нанокompозита *por*-Si/SnO_x, полученного методом CVD, при малых концентрациях NO₂ (8–80 ppm) роста концентрации свободных дырок не наблюдается (см. рис. 2, в). Изменения в спектрах пропускания появляются при концентрации NO₂ 800 ppm.

В работах [2,4,5] было показано, что P_b-центры (оборванные связи кремния) способны захватить свободные носители (дырки) в объеме кристаллитов, что приводит к их обеднению. При адсорбции молекул NO₂ слоями мезопористого кремния происходит окисление кремния, а также рост концентрации свободных дырок за счет взаимодействия заряженных P_b⁺-центров с адсорбированными молекулами. В результате такого взаимодействия происходит образование нейтрального комплекса „поверхностный дефект-адсорбированная молекула NO₂“ с генерацией свободного носителя заряда в объеме

кристаллита [2]:



В спектрах ИК поглощения исходных слоев ПК и нанокompозита por-Si/SnO_x не наблюдается поглощения на свободных носителях (см. рис. 1), что является подтверждением предположения об обеднении кристаллитов дырками, вызванном их захватом поверхностными

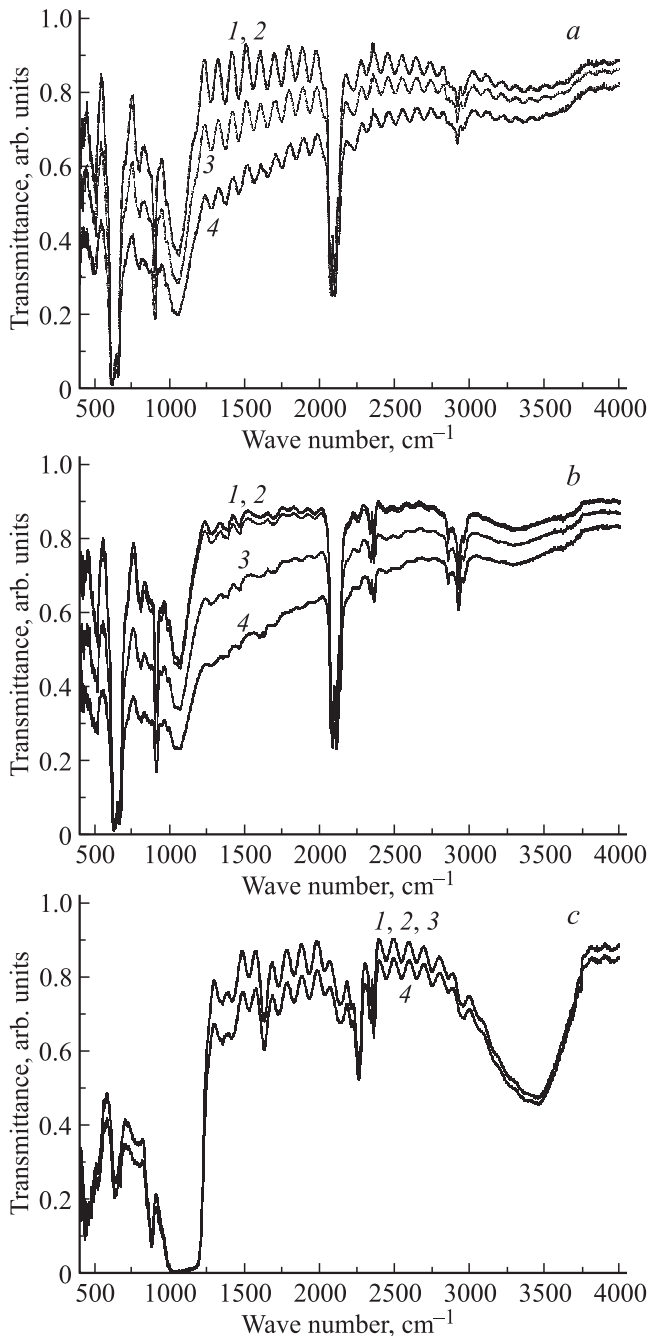


Рис. 2. Спектры ИК пропускания слоев после адсорбции NO_2 : *a* — исходный слой por-Si ; *b* — слой нанокompозита por-Si/SnO_x , полученный магнетронным напылением; *c* — слой нанокompозита por-Si/SnO_x , полученный методом CVD. Концентрация NO_2 , ppm: 1 — 0, 2 — 8, 3 — 80, 4 — 800.

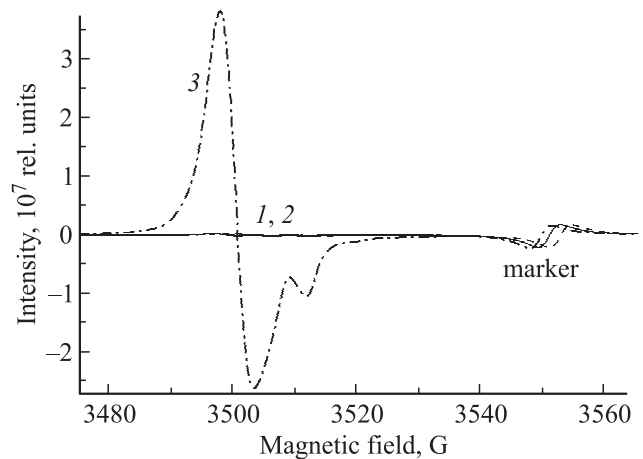


Рис. 3. Спектры ЭПР слоев до адсорбции NO_2 : 1 — пористый кремний; 2 — нанокompозит por-Si/SnO_x , полученный методом магнетронного напыления; 3 — нанокompозит por-Si/SnO_x , полученный методом CVD.

дефектами. Оценки в соответствии с [2] показывают, что в нашем случае при адсорбции NO_2 в элементах пористой матрицы кремния (кристаллитах) может происходить рост концентрации свободных дырок на 2 порядка. Наши исследования показали, что в слоях ПК и нанокompозита, полученного методом МН, рост концентрации свободных дырок в атмосфере NO_2 (концентрация 800 ppm) происходит до величины $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, т.е. близко к уровню легирования подложки КДБ-0005 ($p = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). В слоях нанокompозита, полученного методом CVD, рост концентрации свободных дырок при адсорбции NO_2 значительно менее выражен.

Модель, объясняющая рост концентрации свободных носителей в слоях ПК и нанокompозитов por-Si/SnO_x при адсорбции NO_2 , предполагает взаимодействие молекул газа с P_b -центрами. При этом изменяется зарядовое состояние P_b -центров. Для исследования процессов перезарядки P_b -центров была проведена серия экспериментов по изучению спектров ЭПР P_b -центров в слоях ПК и нанокompозитов por-Si/SnO_x в атмосфере NO_2 .

В спектрах ЭПР для свободных слоев нанокompозитов por-Si/SnO_x видны отчетливые пики ЭПР с $g = 2.0080$ и $g = 2.0032$, близкие к значениям $g_1 = 2.0068$, $g_2 = 2.0027$, соответствующим P_b -центрам в различных ориентациях [6] (рис. 3). Причина наблюдаемого смещения сигнала маркера (рис. 3) обусловлена различием диэлектрической проницаемости измеряемых образцов, за счет чего изменяются резонансные условия в резонаторе спектрометра.

При адсорбции молекул NO_2 слоями нанокompозита, полученного методом МН, наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР на P_b^0 -центрах (см. рис. 4, *b* и таблицу) аналогично наблюдаемому в [2] при адсорбции NO_2 слоем ПК. Происходит взаимодействие NO_2 с заряженными P_b -центрами с образованием нейтрального комплекса и освобождением дырки. Это подтверждает вывод об идентичности процессов, протекающих в слоях

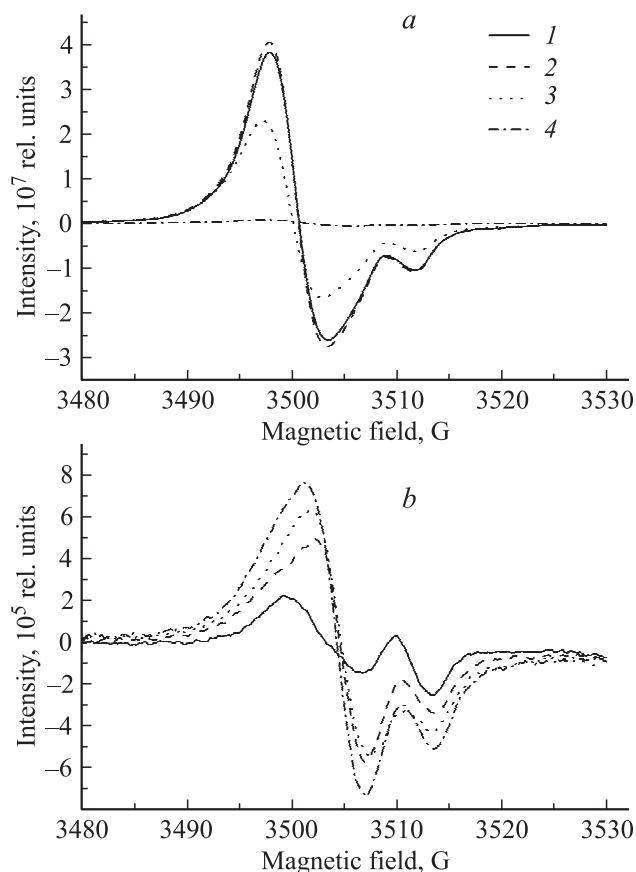


Рис. 4. Спектры ЭПР слоев после адсорбции NO_2 : *a* — слой нанокompозита por-Si/SnO_x , полученный методом CVD; *b* — слой нанокompозита por-Si/SnO_x , полученный магнетронным напылением. Концентрация NO_2 , ppm: 1 — 0, 2 — 100, 3 — 1000, 4 — 10 000.

ПК и нанокompозита, полученного методом МН, приводящих к росту концентрации свободных носителей.

Образование оксида кремния при получении слоя нанокompозита методом CVD обнаруживается по спектрам ИК поглощения (см. рис. 1) и подтверждается также спектрами ЭПР. Интенсивность пика, связанного с P_b^0 -центрами, на 2 порядка выше по отношению к спектрам слоя ПК и композита, полученного методом МН (см. рис. 4 и таблицу). Так как P_b -центры образуются на

Относительная концентрация P_b -центров в слоях пористого кремния и нанокompозитов при сорбции NO_2

Концентрация NO_2 , ppm	Интегральная площадь пика ЭПР P_b -центров, отн. ед.		
	Слой ПК	Нанокompозит, метод МН	Нанокompозит, метод CVD
0	$7.6 \cdot 10^7$	$1.99 \cdot 10^8$	$2.69 \cdot 10^{10}$
100	$7.6 \cdot 10^7$	$5.02 \cdot 10^8$	$2.70 \cdot 10^{10}$
1000	$1.0 \cdot 10^9$	$6.95 \cdot 10^8$	$1.84 \cdot 10^{10}$
10000	$1.4 \cdot 10^9$	$7.98 \cdot 10^9$	$7.13 \cdot 10^8$

границе Si-SiO_2 [7], окисление поверхности кристаллитов приводит к росту концентрации оборванных связей (P_b -центров). При адсорбции NO_2 происходит резкое снижение интенсивности сигнала от P_b^0 -центров в слоях нанокompозита, полученного методом CVD (см. рис. 4, *a* и таблицу), однако роста концентрации свободных дырок в спектре ИК поглощения не наблюдается.

Экспериментальные данные для нанокompозита, полученного методом CVD, можно объяснить одновременным существованием на поверхности кристаллитов кремния поверхностных дефектов в заряженном (P_b^+) и незаряженном (P_b^0) состояниях. При этом концентрация P_b -центров в нулевом зарядовом состоянии значительно превосходит концентрацию заряженных дефектов. При адсорбции NO_2 возможно взаимодействие молекул как с заряженными P_b^+ -центрами, что сопровождается ростом концентрации дырок в кристаллитах, так и с нейтральными P_b^0 -центрами, что приводит к образованию комплексов $(P_b^+-\text{NO}_2^-)^0$, при этом количество P_b^0 -центров уменьшается. Так как в спектрах ИК поглощения (рис. 2) при адсорбции NO_2 роста концентрации свободных дырок не наблюдается, можно предположить, что преобладающим является процесс взаимодействия молекул NO_2 с незаряженными P_b^0 -центрами, концентрация которых значительно превышает концентрацию P_b^0 -центров.

4. Заключение

Данные, полученные для слоев нанокompозитов por-Si/SnO_x , свидетельствуют о присутствии в них дефектов поверхности (P_b -центров) в двух зарядовых состояниях: электронейтральном и заряженном (при захвате дырки). Соотношение концентраций заряженных и нейтральных дефектов определяется методом формирования слоев нанокompозита. В случае нанокompозита por-Si/SnO_x , полученного методом МН, адсорбированные молекулы NO_2 преимущественно образуют нейтральные комплексы с заряженными P_b^+ -центрами. Это приводит к росту концентрации свободных носителей в кристаллитах кремния. В слоях нанокompозита por-Si/SnO_x , полученного методом CVD, происходит преимущественное взаимодействие NO_2 с электронейтральными P_b^0 -центрами. Это приводит к образованию нейтральных комплексов $(P_b^+-\text{NO}_2^-)^0$. При этом роста концентрации свободных дырок не наблюдается, а сам процесс является конкурирующим каналом захвата молекул NO_2 .

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 12-08-98047-р_Сибирь_а и 12-08-98043-р_Сибирь_а.

Список литературы

- [1] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева. ФТП, 45 (5), 702 (2011).

- [2] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ЖЭТФ, **126** (4), 857 (2004).
- [3] A.C. Adams, F.B. Alexander, C.D. Capio, T.E. Smith. J. Electrochem. Soc., **128**, 1545 (1981).
- [4] Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов, Ю.В. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТП, **38** (5), 603 (2004).
- [5] Л.А. Осминкина, Е.А. Константинова, К.С. Шаров, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **39** (3), 365 (2005).
- [6] E.H. Poindexter, P.J. Caplan, V.E. Deal, R.R. Razouk. J. Appl. Phys., **82** (2), 879 (1981).
- [7] О.В. Александров, А.И. Дусь. ФТП, **45** (4), 474 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of the mechanism of interaction between absorbed NO_2 and nanocomposit por-Si/SnO_x layers

V.V. Bolotov, V.E. Kan, R.K. Makushenko,
M.Yu. Biryukov, K.E. Ivlev, V.E. Roslikov

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics —
Omsk Branch,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
644018 Omsk, Russia

Abstract The mechanism of the interaction of NO_2 molecules with the surface of por-Si/SnO_x nanocomposites obtained by magnetron sputtering and CVD methods has been studied. The observed growth of free carrier concentration in the por-Si/SnO_x nanocomposit layers has been explained by changing of charge state of P_b -centers caused by formation of neutral complexes „surface defect–absorbed NO_2 molecule“ with free carrier generation in the volume of silicon crystallite. The layers of the por-Si/SnO_x nanocomposite obtained by CVD show far less growth of free carrier concentration at NO_2 absorption as compared with the layers obtained by magnetron sputtering. This effect has been explained by presence of the competitive interaction process of NO_2 molecules with the electro neutral P_b -centers.